

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-125250

(43)Date of publication of application : 04.07.1985

(51)Int.Cl.

B01J 29/34

B01D 53/36

(21)Application number : 58-232060

(71)Applicant : KAGAWA SHIYUICHI

(22)Date of filing : 08.12.1983

(72)Inventor : KAGAWA SHIYUICHI
IWAMOTO MASAKAZU

(54) CATALYTIC CRACKING CATALYST OF NITROGEN OXIDE AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove nitrogen oxide in good stability by bringing the titled catalyst, which has a specific lattice plane interval and prepared by containing a copper ion in crystalline aluminosilicate having a specific SiO₂/Al₂O₃ mol ratio, into contact with nitrogen-oxide-containing gas.

CONSTITUTION: In a method for removing nitrogen oxide from nitrogen oxide- containing gas, a catalyst, which has a specific value (e.g., $11.1 \pm 0.3W$) as a lattice plane interval (d-value) in powder X-ray diffraction and prepared by containing a copper ion in crystalline aluminosilicate of which the SiO₂/Al₂O₃ mol ratio is 20W100, is brought into contact with nitrogen oxide-containing gas. This catalyst is obtained by exchanging the cation in zeolite being a catalyst substrate having a specific structure with the copper ion. This copper ion exchange ratio is pref. 40W100%. This catalyst has high steady activity as a catalytic cracking catalyst of NO and keep its activity as it is even in the coexistence of SOX.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-125250

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月4日

B 01 J 29/34
B 01 D 53/36

1 0 2

7059-4G
8314-4D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 窒素酸化物の接触分解触媒及びその使用方法

⑯ 特 願 昭58-232060

⑰ 出 願 昭58(1983)12月8日

⑱ 発 明 者	鹿 川	修 一	長崎市の中川1-4番18-102号
⑲ 発 明 者	岩 本	正 和	長崎市滑石5-2番27-304号
⑳ 出 願 人	鹿 川	修 一	長崎市の中川1-4番18-102号
㉑ 代 理 人	弁理士 谷山 輝雄	外3名	

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物の接触分解触媒及びその使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 本明細書の第1表に示した粉末X線回折における格子面間隔(d値)を持ち、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20~100の結晶性アルミノ珪酸塩に銅イオンを含有させた窒素酸化物接触分解触媒。

(2) 窒素酸化物を含有するガスから窒素酸化物を除去する方法において、本明細書の第1表に示した粉末X線回折における格子面間隔(d値)を持ち、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20~100の結晶性アルミノ珪酸塩に銅イオンを含有させた触媒と、窒素酸化物含有ガスを接触させることを特徴とする窒素酸化物の接触分解方法。

(3) 窒素酸化物とイオウ酸化物を同時に含有するガスを処理する特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、窒素酸化物(以下、 NO_x と略称する)を含有するガスから NO_x を除去する方法に関するものであり、さらに詳細には、 NO_x を直接接触分解する触媒及びそれを使用する方法を提供するものである。さらに NO_x とイオウ酸化物(SO_x)を同時に含有するガスから NO_x を除去する方法を提供するものである。

工業プラント、自動車等から排出される燃焼排ガス中の NO_x は光化学スモッグの発生原因ともなり得る物質であり、環境保全の立場からその除去方法の開発は、重大かつ緊急の社会的課題である。 NO_x の中でも NO は特に除去が困難でありこれまでも種々の方法が検討されてきた。例えば接触還元法は有効な手段のひとつとして提案され開発が進められているが、アンモニア、水素あるいは一酸化炭素等の還元剤を必要とし、更に未反応還元剤を回収、あるいは分解するための特別な装置を必要とする。これに対して接触分解法は還元剤などの特別な添加剤を必要とせず、触媒層を通すだ

けで窒素と酸素に分解する方法であり、プロセスも単純であることから細も望ましい方法である。従来の研究によれば、 Pt 、 CuO 、 Co_3O_4 などにNO分解活性が認められたが、何れも分解生成物である酸素の被毒作用を受ける為、実用触媒とはなり得なかった。

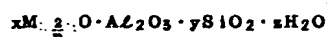
本発明者等も幅広く接触分解用触媒の研究を重ねNO分解活性を示す触媒を見出している。そのひとつはシリカゲルにイオン交換法によって銅イオンを担持したものであり、初期活性はかなり高いものも認められたが時間と共に活性が低下してしまいうものであった。

本発明者等はこれらの知見を基に、担持する金属イオンと担体との組み合わせにおいて、金属イオン交換ゼオライトの基礎物性についての研究と理論的考察を積み重ね、これをNOの接触分解反応へ応用し、銅イオンを交換した数種のゼオライトは定常的な活性を示すことを見出すに至った。これらの触媒は処理ガス中に水分や酸素が共存していても被毒されないという従来の触媒にない特徴

を持っているが、共存する SO_x に被毒されたり、実用触媒として用いるには定常活性が不十分であるという欠点を有していた。本発明者等らは更に鋭意検討を重ねた結果、銅イオンを含有し、かつ特定の結晶構造を有するゼオライトがNOの接触分解触媒として極めて高い定常活性を示すばかりでなく、 SO_x の共存下においても活性がそのまま維持されることを見出し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

ゼオライトはギリシャ語の「沸騰する石」を語源とすること示される如く沸石水を含む結晶性アルミノ珪酸塩であり、その組成は一般的に次の式で表わされる。



(ここで n は陽イオン M の原子価、 x は0.8~2の範囲の数、 y は2以上の数、 z は0以上の数である。)

その基本構造は珪素を中心として4つの酸素がその頂点に配位した SiO_4 四面体と、この珪素の代

りにアルミニウムがその中心にある AlO_4 四面体とが $O/(Al+Si)$ の原子比が2となるように互いに酸素を共有して規則正しく三次元的に結合したものである。その結果、この四面体同士の結合方式の違いによって大きさ、形の異なる細孔を有する三次元的網目構造が形成される。また AlO_4 四面体の負電荷はアルカリ金属またはアルカリ土類金属等の陽イオンと結合することにより電気的に中和されている。一般にこの様にして形成される細孔は2~3Åから10数Åの大きさを有するが、 AlO_4 四面体と結合している金属陽イオンを、大きさまたは原子価の異なる他の金属陽イオンと交換することによって細孔の大きさを変えることが出来る。

ゼオライトはこの細孔を利用した気体、液体の工業的乾燥剤または2種以上の分子の混合物中の分子同士を吸着分離する分子篩として、また、金属陽イオンを水素イオンと交換したものは固体酸として作用する為、この性質を利用した工業用触媒としても広く用いられている。

ゼオライトには数多くの種類があり、X線回折

図で特徴づけられる結晶構造の違いによりそれぞれ異なるゼオライト名が付けられている。天然に産出するものとしてはチャペサイト、エリオナイト、モルデナイト、クリノプチロライト等があり、また合成ゼオライトとしてはA、X、Y、ラージ・ポートモルデナイト、ZSM-5などが良く知られている。

これら数多くのゼオライトの中で本発明の触媒の基剤として用い得るのは特定の構造を持つゼオライトに限定される。本発明で特定するゼオライトは、天然には存在しないが、それを合成する方法は種々提案されている。

例えば次の様な方法で合成することが出来る。シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水とから成り、酸化物のモル比で表わして下配の組成の反応混合物

$$SiO_2/Al_2O_3 = 20 \sim 200$$

$$Na_2O/SiO_2 = 0.05 \sim 0.3$$

$$H_2O/SiO_2 = 12 \sim 70$$

を攪拌下において120~220℃で加熱して結晶化する方法である。

これとは異なる合成法の例として反応混合物中に有機触媒剤を添加する方法がある。この方法で合成されたゼオライトの結晶構造中には有機カチオンが陽イオンの一部として取り込まれる為に、本発明に従って触媒を調製する前に有機カチオンを焼成除去する必要がある。テトラプロピルアンモニウムイオンを用いて合成する、いわゆるZSM-5がその例である。

前記した2つの方法と比較して高品質でかつ経済的に製造する最も好ましい方法は下記の如くである。珪酸ソーダ水溶液などのアルカリ金属珪酸塩水溶液と、硫酸アルミニウム水溶液などの含アルミニウム水溶液とを連続的に反応させることによって得た、無水換算で Al_2O_3 を0.5～10wt%含有する粒状無定形アルミノ珪酸塩均一相化合物を、アルカリ金属水溶液及び／又はアルカリ金属珪酸塩水溶液中で加熱、結晶化する方法である。

このような方法によって得られたゼオライトの粉末X線回折図は本質的に同一であり、その構造は第1表に示した格子面間隔(d値)を持つこと

で特徴づけられる。

第 1 表

格子面間隔 (d 値)	相対強度
11.1±0.3	強い
10.0±0.3	強い
7.4±0.2	弱い
7.1±0.2	弱い
6.3±0.2	弱い
6.04±0.2	弱い
5.56±0.1	弱い
5.01±0.1	弱い
4.60±0.08	弱い
4.25±0.08	弱い
3.85±0.07	非常に強い
3.71±0.05	強い
3.04±0.03	弱い
2.99±0.02	弱い
2.94±0.02	弱い

本発明は、触媒の基剤として第1表に示した格子面間隔(d値)を持つゼオライトを用いる事が必須であるがその製造法は前記した方法に限定されるものではない。

前記したような方法によって得られた触媒基剤としてのゼオライトは、陽イオンとしてナトリウムまたはその一部として水素イオンを含有するものであって、そのままではNOの接触分解活性はほとんどない。

本発明の触媒(以下、本触媒と略称する)は前記の特定の構造を有する触媒基剤としてのゼオライト中の陽イオンを銅イオンで交換することによって得られる。イオン交換は硫酸銅、硝酸銅などの硫酸塩または酢酸銅などの有機酸塩を溶解した水溶液中にゼオライトを浸漬するなどの通常の方法によって行われる。水溶液中の銅イオンの濃度は、目的とする銅イオン交換率によって任意に選ぶことが出来、銅イオンは Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 $CuOH^+$ のいずれかの形でゼオライト中の陽イオンと交換している。イオン交換終了後は水で十分洗滌した

後、乾燥して本触媒が得られる。本触媒の銅イオン交換率は、触媒基剤であるゼオライト中に含有される交換可能な全陽イオンの少なくとも10%以上であることが必須であり、交換率が高い程NO分解活性が高いので好ましくは40～100%の範囲である。交換率10%以下では有効なNO分解活性を示さない。

また本触媒の SiO_2/Al_2O_3 モル比は20～100の範囲である事が必須であり好ましくは45以上である。銅イオン交換型である本触媒の SiO_2/Al_2O_3 モル比は触媒基剤であるイオン交換前のゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比と実質的に変わらない。

また本触媒の結晶構造も触媒基剤であるゼオライトの特異的構造と基本的に異なるものではなく、第1表に示した格子面間隔(d値)で特徴づけることができる。

本触媒がNOの接触分解反応に極めて高い活性を示し、またその活性が長時間にわたって持続するのは $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$ の酸化還元サイクルが容易で酸素

を比較的低温で放出する機構と、本触媒の特異的結晶構造とその構造安定性及び耐熱性等が複合的に作用している為と考えられる。

また本触媒の特徴は処理ガス中に水分、酸素、 SO_x 等の本来触媒に対して被毒作用を持つ成分が共存していてもその高い活性が持続される事にもある。

さらに本触媒は他種ゼオライトを基剤とした触媒に比べて使用温度範囲が広く、 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $450 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で用いられる。

本触媒を用いた分解反応における、本触媒と処理ガスとの接触時間は特に限定されるものではない。処理ガスに含まれる成分の種類とその濃度に応じて、用いる本触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と銅イオン交換率が最適なものを選び、これらの組み合わせにおいて本触媒の分解活性とその性能が最高に発揮されるように反応温度と接触時間を設定することが出来るからである。

本触媒の工業的使用に際しては、適当な形に成

形して使用することが望ましい。例えば、シリカ、アルミナ等の無機酸化物または粘土をバインダーとし、場合により有機物等の成形助剤を使用して球状、柱状、ヘニカム状に成形する。銅イオンで交換する前の触媒基剤であるゼオライトをあらかじめ成形し、その成形体を銅イオンで交換したのもも本発明の触媒とみなすことができる。成形体の大きさは特に制限されない。

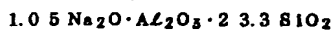
以下、実施例及び比較例においてさらに詳細に説明する。

実施例1(ゼオライトの合成)

攪拌状態にある実容積2ℓのオーバーフロータイプ反応槽に、珪酸ソーダ水溶液(SiO_2 153.4g/ℓ, Na_2O 49.9g/ℓ, Al_2O_3 0.8g/ℓ)と、硫酸を添加した硫酸アルミニウム水溶液(Al_2O_3 38.4g/ℓ, H_2SO_4 275.4g/ℓ)とをそれぞれ3.2ℓ/hr, 0.8ℓ/hrの速度で連続的に供給した。反応温度は $30 \sim 32^\circ\text{C}$ 、連続して溢流するスラリーのpHは6.4～6.6であった。

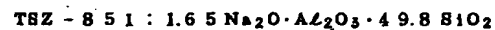
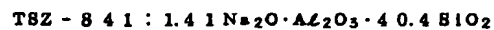
排出スラリーを遠心分離機で固液分離し、十分

水洗後、 Na_2O 1.72 wt%, Al_2O_3 2.58 wt%, SiO_2 39.3 wt%, H_2O 56.4 wt%の微粒状無定形アルミノ珪酸塩均一化合物を得た。該均一化合物2.840gと1.39 wt%の NaOH 水溶液5.160gとを10ℓのオートクレーブに仕込み、 160°C で72時間攪拌下で結晶化した。生成物を固液分離後、水洗、乾燥して本触媒の基剤となるゼオライトTSZ-821を得た。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表わして次の組成を有していた。



また、その粉末X線図から求めたd値は基本的に第1表に示した数値と同じであった。

次に、TSZ-821を合成した時と同様の方法で、まず SiO_2 及び Al_2O_3 含量の異なる微粒状無定形アルミノ珪酸塩均一化合物を造り、これを苛性ソーダ水溶液中で攪拌下で加熱して結晶化し、本触媒の基剤となるゼオライト、TSZ-841、TSZ-851を得た。その化学組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表わして次の組成を有していた。



また、これらのゼオライトの粉末X線回折図から求めたd値は基本的に第1表に示した数値と同じであった。

実施例2(本触媒の調製)

実施例1で得られたTSZ-821、TSZ-841、TSZ-851をそれぞれ15g採取して、下表に示した量の酢酸銅を500ccの水に溶解した水溶液中に入れ、室温にて24時間攪拌した。固液分離後十分水洗した後、 105°C で16時間乾燥した。化学分析によって求めた本触媒の銅イオン交換率を第2表に示す。

第 2 表

本 触 媒	酢酸銅の重量	銅イオン交換率
TSZ-821-50	1.018g	53.9%
TSZ-841-50	0.797g	47.1%
TSZ-851-30	0.464g	30.9%
TSZ-851-50	0.774g	53.9%
TSZ-851-80	1.237g	72.7%

TSZ-821-50, TSZ-841-50, TSZ-851-80の粉末X線回折図をそれぞれ第1図, 第2図及び第3図に示した。(粉末X線回折図は $K\alpha$ 二重線を用いて測定した。)

実施例3(本触媒のNO分解活性試験)

実施例2で調製した本触媒をプレス成形した後破砕して42~80メッシュに整粒し、その1gを常圧固定床流通式反応管に充填した。反応の前に本触媒をヘリウムガス流通下で5℃/minの昇温速度で500℃まで昇温し、昇温後2時間その温度を維持して前処理を行った。NOを5%含有するヘリウムガスを15cm³/minの流量で本触媒充填層を通して反応させ、反応開始10分後の各反応温度におけるNOの転化率及びN₂への転化率を求めた。その結果を第3表に示す。

第 3 表

本 触 媒 の 番 号	TSZ-821-50		TSZ-841-50		TSZ-851-30		TSZ-851-50		TSZ-851-80	
	NOの 転化率(%)	N ₂ への 転化率(%)	NOの 転化率(%)	N ₂ への 転化率(%)	NOの 転化率(%)	N ₂ への 転化率(%)	NOの 転化率(%)	N ₂ への 転化率(%)	NOの 転化率(%)	N ₂ への 転化率(%)
反応 温度(℃)										
400	30.8	11.9	16.1	5.5	11.6	3.2	25.1	9.0	57.0	21.9
450	50.8	23.8	37.6	14.8	18.6	8.9	61.7	32.1	94.7	50.4
500	76.2	36.0	63.6	26.9	35.3	12.6	89.7	52.6	96.4	73.0
550	83.5	40.6	79.3	34.9	40.0	16.5	94.1	73.3	98.0	78.6
600	74.3	34.2	77.3	30.9	36.9	16.1	93.9	67.9	97.8	78.7
650	61.4	28.5	59.5	25.6	31.5	13.9	92.1	65.9	97.2	74.7
700	42.4	19.3	47.6	18.7	29.5	11.6	89.3	57.4	97.1	67.4

実施例4 (本触媒の活性安定性と耐SO_x性試験)

本触媒 TSZ-851-50を用いてNO分解活性の持続安定性及び耐SO_x性を試験した。実施例2と同じ装置を用いて同様の方法で行い、反応温度を550℃とした。反応時間6.5時間以降は、NOの他に0.6%のSO₂を含むガスを流通した。

転化率の経時変化を第4表に示す。

第4表

反応時間 (Hr)	NOの転化率 (%)	N ₂ への転化率 (%)
開始直後	93.5	50.1
1.0	94.3	54.0
2.0	94.5	59.2
3.0	95.7	58.7
4.0	96.2	59.7
5.0	95.2	61.4
6.0	95.4	60.2
7.0	96.3	64.0
8.0	95.8	64.8
9.0	94.6	62.6

第6表

比較触媒	NOの転化率(%)	N ₂ への転化率(%)
CuNaY-60	37.1	20.6
CuNaY-70	65.3	30.6
CuNaM-30	38.8	18.8
CuNaM-40	39.8	18.7

比較例3 (比較触媒の耐SO_x性試験)

比較触媒 CuNaY-70を用い、実施例4に従ってNO分解活性の持続安定性及び耐SO_x性を試験した。反応時間2.3時間以降は、NOの他に0.6%のSO₂を含むガスを流通した。

転化率の経時変化を第7表に示す。

第5表

比較触媒	銅イオン交換率
CuNaY-60	61.2%
CuNaY-70	70.1%
CuNaM-30	29.0%
CuNaM-40	44.0%

比較例2 (比較触媒のNO分解活性試験)

比較例1で調製した銅イオン交換ゼオライトを実施例3の方法に従って500℃における転化率を求めた。結果を第6表に示す。

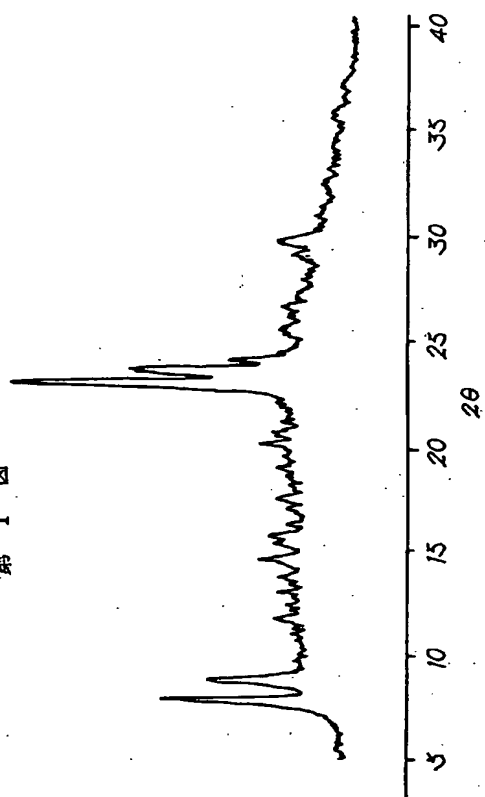
第7表

反応時間 (Hr)	NOの転化率 (%)
開始直後	63.5
1.0	63.9
2.0	64.2
2.5	39.0
3.0	33.1
4.0	18.8
5.0	6.9

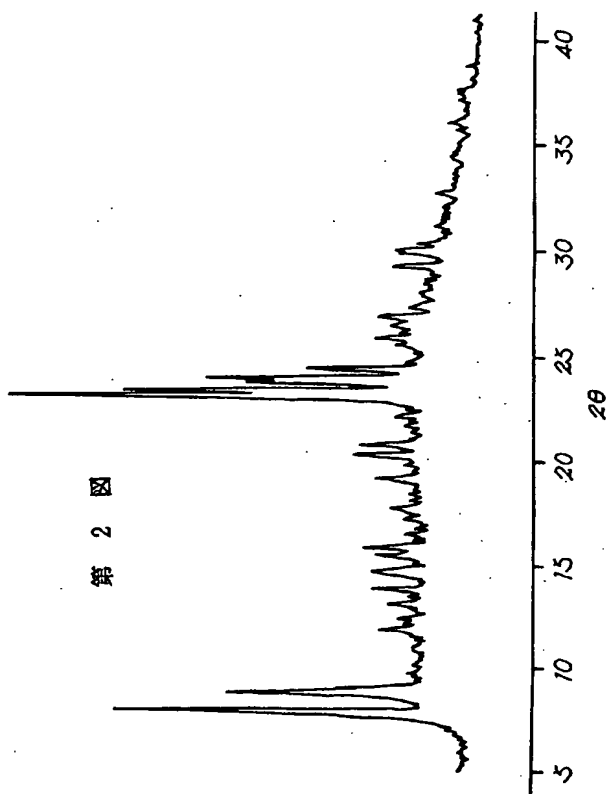
4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例2によって得られた本触媒の粉末X線回折図で、第1図はTSZ-821-50、第2図はTSZ-841-50、第3図はTSZ-851-80である。

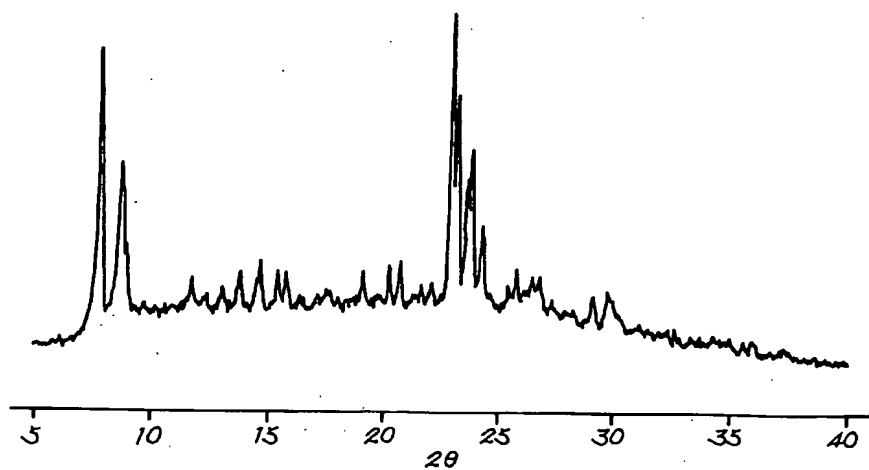
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書

昭和59年1月27日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第232060号

2. 発明の名称

窒素酸化物の接触分解触媒及びその使用方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

~~住 所 (住所)~~

氏 名 (名称) 鹿 川 修 一

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区九の内2丁目6番2号九の内八重洲ビル330

氏 名 (3667) 谷 山 輝

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の文句の訂正及び図面の補正

8. 補正の内容 別紙のとおり

方法書



ライトの銅イオン交換体を CuNaM で表わす。」
と訂正する。

代理人 谷 山 輝



特開昭60-125250 (8)

補 正 書

本願明細書中下記事項を補正いたします。

記

1. 第3頁2行目に

「最も望ましい」とあるを

「最も望ましい」と訂正する。

2. 第7頁下から5行目に

「を、アルカリ金属水溶液」とあるを

「を、水酸化アルカリ金属水溶液」と訂正する。

3. 第15頁3行目に

「粉末X線回折図は」とあるを

「粉末X線回折図は銅の」と訂正する。

4. 第17頁3行目に

「実施例2」とあるを

「実施例3」と訂正する。

5. 第18頁6行目に

「製した。」とあるを

「製した。第5表においてY型ゼオライトの銅
イオン交換体を CuNaY、モルデナイト型ゼオ